

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The method of manufacturing the thermoplastic micro ball with a low massive object content which expanded with heating that the micro ball which has the particle diameter within the limits of three to 100 micrometer and which is not expanding is characterized by being made dry under stirring until a dry solid content exceeds 98 % of the weight before heating and that a micro ball consists of shell which encloses an inflating agent.

[Claim 2] The approach according to claim 1 that said micro ball is characterized by being made dry until a dry solid content exceeds 99 % of the weight.

[Claim 3] The approach according to claim 1 characterized by making re-wet said micro ball made dry, and expanding with heating.

[Claim 4] An approach given in any of claim 1-3 which are characterized by drying said micro ball under [ of a bulking agent ] absent.

[Claim 5] The band conveyor which has the endless belt (1) which transports a micro ball (A), The infrared-heating equipment arranged above said belt (1) including many infrared lamps (4) (B), The measuring allocation equipment which is measuring allocation equipment for the aforementioned micro ball which was made dry, and which is not expanding, is connected with said belt (1) and arranged in the end of said band conveyor (C), And equipment which expands the micro ball which is characterized by including the collection equipment (D) for the micro ball which is connected with said belt (1) and arranged in the other end of said band conveyor, and which expanded, which was made dry, and which is not expanding.

[Claim 6] Equipment according to claim 5 characterized by said belt (1) being a polytetrafluoroethylene belt.

[Claim 7] Equipment according to claim 6 characterized by presenting antistatic treatment with said polytetrafluoroethylene belt.

[Claim 8] Equipment according to claim 7 characterized by said polytetrafluoroethylene belt being black.

[Claim 9] Equipment according to claim 5 with which said band conveyor is characterized by including a sliding plate (3) in said belt (1) bottom of the up transit section.

[Claim 10] Equipment according to claim 5 characterized by said measuring allocation equipment (C) containing a measuring allocation screw (7) and a vibrating feeder (8).

[Claim 11] Equipment according to claim 10 characterized by said vibrating feeder (8) containing the sheet metal member (13) which intersected perpendicularly with the feeder pars basilaris ossis occipitalis, and was located in the longitudinal direction.

[Claim 12] Equipment according to claim 5 characterized by having the slot (12) prolonged in the longitudinal direction to which opening of the free end is carried out, and screw casing emits a micro ball while said measuring allocation equipment (C) contains a long measuring allocation screw (11).

[Claim 13] Equipment according to claim 5 characterized by said collection equipment (D) containing the collection pars infundibularis lobi anterioris hypophyseos (9) connected with a vacuum conveyor (10).

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[Industrial Application]

This invention relates to the method of manufacturing the thermoplastic micro ball which expanded without forming the manufacture approach of the thermoplastic micro ball (microspheres) which expanded, especially a massive object, and the equipment which expands said micro ball.

[Description of the Prior Art]

Especially manufacture and use of the thermoplastic micro ball which can expand are indicated by the U.S. Pat. No. 3,615,972 specification especially. For example, said spherical thermoplastic shell (shell) consists of the polymers or copolymers by which the polymerization was carried out from monomers, such as a vinyl chloride, a vinylidene chloride, acrylonitrile, methyl methacrylate, styrene, or those mixture. A spherical grain size which is not expanding, and a spherical grain size which expanded change within the limits of extensive threshold value, and is selected based on the property which the last purpose product is expected. as an example of a spherical grain size which is not expanding -- 1 micrometer -- 1mm -- desirable -- 2 micrometers -- 0.5mm -- and [ especially ] it is 5 micrometers -- 50 micrometers. By expansion, the path of a micro ball increases by 2 to 5 times. The solid sphere which is not expanding includes the volatile liquid voluminal expansion agent gasified by supplying heat. When heat is supplied, said polymer shell is softened, and when an inflating agent is gasified, a solid sphere expands. An inflating agent consists of other inflating agents currently conventionally used for Freon, for example, trichlorofluoromethane, a hydrocarbon, for example, n pentane, i-pentane, a neopentane, butane, i-butane, or the micro ball of the type described here. As for an inflating agent, it is desirable to constitute 5 -- 30% of the weight of the weight of a micro ball. An example of the micro ball product which can come to hand appropriately and commercially is Expancel (Expancel: trademark), and this has the thermoplastic shell which consists of a vinylidene chloride/an acrylonitrile copolymer, and an isobutane as an inflating agent.

The thermoplastic micro ball which is shown in a U.S. Pat. No. 3,615,972 specification and which can be expanded is manufactured in aqueous suspension. Process water is removed by sedimentation, centrifugal separation, filtering, or other suitable techniques. A micro ball is obtained with the gestalt of the sentiment cake containing about 65% of dry solid. The micro ball which is not expanding can be used as what expands on the spot, namely, a solid sphere is heated after being mixed with the ingredient of a different type, and a micro ball expands. The commercial examples of application of this type of thing are paper, a board, and printing ink. A thermoplastic micro ball is applied, when temperature does not rise during processing, or also when it is not an elevated temperature enough so that temperature expands a micro ball. In these examples of application, the micro ball with which preliminary expansion of dry cleaning or the wet condition is carried out is used. As an example of commercial application of this type of micro ball, there is [ solid sphere / dry ] a coating about polyester and a wet solid sphere.

The manufacture approach of a micro ball that both wet and dry types expanded is known. Dry-izing and the approach of expanding are indicated in the micro ball by the U.S. Pat. No. 4,397,799 specification by spraying the spherical dispersion liquid in an inactive liquid in elevated-temperature inert gas. On the European Patent No. 112,807 specifications, the approach of expanding the micro ball which can expand is indicated, and the spherical slurry to which it is not expanding in the inactive liquid is supplied to a pressure field, and when contacted by the steam, it expands there. A solid sphere is sent out from a pressure field in the state of remarkable pressure drawdown from it. the concentration of the solid sphere [ element / of these approaches / important ] in the morphology of design of expansion equipment, processing conditions, for example, temperature, time amount, and a slurry — it comes out. If these elements are not fitted appropriately, the expansion product which includes a lot of massive objects, i.e., the combined expansion solid sphere, will be obtained. The reason is that a little (<1%) massive object cannot be avoided, a micro ball adheres to the wall of expansion equipment, and it dissociates, and becomes a pellet-like object. Although a little massive object is permitted, it is not desirable.

It is thought that it depends for formation of a massive object on the thermoplastic property of a micro ball completely. If expansion takes place at temperature higher than usual, much massive objects are acquired. A temperature rise (1 degree or 2 degrees) becomes sufficient thing to bring about difficulty. Possibility that high expansion temperature will be needed for expansion of the micro ball which has a high glass transition temperature, a lot of massive objects will arise, or a massive object will be formed becomes high.

[The means for solving a technical problem]

This invention offers the easy solution for the technical target which manufactures the thermoplastic micro ball with very few massive object contents which expanded as indicated by the claim. This invention is based on having discovered the point of the micro ball which was made dry to the predetermined dry solid content and which is not expanding having been heated by the easy approach, and expanding in a completely free micro ball without a massive object. Not adhering mutually became clear, if it had the dry solid content which exceeds 98 % of the weight before expansion even if the solid sphere was thermoplasticity conversely as the condition of having been expected. Moreover, it became clear about that it may expand in the condition of not adhering to mutual [ which were made dry so that it might have a dry solid content exceeding 98 % of the weight, and were subsequently again made wet / the micro ball mist beam and mutual ]. Possibility of dry-ized processing denaturalizing the surface characteristic of a micro ball, namely, adhering mutually is removed.

In order to obtain a micro ball without a massive object, it is important to carry out in the approach dry-ized processing is satisfying. The micro ball which is dry-ization-processed at a room temperature, and does not receive what kind of activity, either forms the mass object similar to concrete joined by solidifying. If this mass object expands, much massive objects will be acquired and the free micro ball which expanded will not be obtained. Therefore, dry-ized processing must be carried out by stirring and coincidence of a mechanical activity or other gestalten.

as [ indicate / this invention / by the above-mentioned patent specification ] — it is complicated and the need for the expansion equipment of cost quantity is removed. When enforcing the approach of this invention effectively, the micro ball in the dry condition of not expanding expands in the conventional heating cabinet equipped with a fan and an exhauster. A solid sphere can be placed in a cup and on a tray. This expansion technique is very easy, therefore may be carried out by the user of the micro ball which expanded. This is cheap and means that the solid sphere in a dry condition which is expanding can be treated while it is more easy to manage instead of treating the disadvantageous micro ball which expanded in that are cost quantity, have one several times the capacity of this, and a still bigger dust contamination problem is brought about while a user has to use it until now.

Naturally, since the micro ball of a dry condition is expanded, different expansion equipment can also be used. It can expand with contact to infrared heating, heating by radiant heat, and elevated-temperature air, or microwave or a steam. Another expansion equipment considered is

the heated screw extruder.

Especially a desirable thing is expansion equipment indicated by the claim. the equipment with which this collects the micro balls with which measuring allocation (dosing) of the micro ball in a band conveyor and the dry condition of and not expanding is carried out, and which equipment [ balls ] and expanded — since — it is constituted. [ infrared heating ] Such expansion equipment is easy and cheaper than the Prior art which performs for example, spray dry-ized processing. The point that this expansion equipment does not almost generate dust is a surprising fact. The spherical property (disposition) in which it expanded on the belt is in a loose integrated state (association), therefore dust is prevented. These resemble a small scrap or "cornflakes" as an appearance. However, a solid sphere has free flowability like the spray-dry-ized micro ball after collection. As compared with spray dry-ized processing, i.e., the processing in which the elevated-temperature front face in drying room, pipe equipment, and a filter may often adhere to the solid sphere which expanded, a band conveyor is not equipped with an elevated-temperature member except for a belt, but the expansion equipment of this invention has it. [ advantageous ] The air which transports the solid sphere which expanded from a belt is greatly diluted by the air of a room temperature, therefore a solid sphere has the temperature which does not usually exceed about 30 degrees C, when sent out from a belt.

The micro ball which is in a wet condition first and which is not expanding must be made dry under churning of a certain condition by a mechanical work or the airstream in the fluid bed. The solid sphere of a wet condition may be made dry under stirring for example, in the Morton (Morton) mold mixer. As another mixer considered, there is a planet mold mixer, Z-blade mixer, a propeller mold mixer, or a cracking unit. The dry solid content from which expansion is attained in the condition that there is no massive object must exceed 99 % of the weight preferably 98% of the weight.

The micro ball suitable for being used in the approach of this invention is manufactured from a copolymer with the copolymerization-ized ethylene partial saturation monomer, especially acrylonitrile to polystyrene or styrene, and 40 % of the weight (as on the basis of styrene). Other suitable polymers are a vinylidene chloride and a copolymer with the acrylonitrile or the vinyl chloride to 40 % of the weight (as on the basis of a vinylidene chloride). a desirable copolymer — 0 – 80% of the weight of a vinylidene chloride, 0 – 75% of the weight of acrylonitrile, and 0 – 70% of the weight of methyl methacrylate — and they are 0 – 55% of the weight of a vinylidene chloride, 40 – 75% of the weight of acrylonitrile, and 0 – 50% of the weight of the copolymer of methyl methacrylate \*\* especially preferably. However, this invention is not limited to these things at all, and the reason is that the approach of this invention may be used for all types of thermoplastic micro ball. 3–100 micrometers of suitable grain size of a micro ball are within the limits of 5–50 micrometers preferably.

The micro ball in the dry condition of not expanding can be used as the filler of the class which changes with requests. As a suitable filler, it can be said to be what can bear the expansion temperature of a micro ball. For example, it is desirable to use talc, a choke, a kaolin, and an inorganic filler like doromite.

Desirable expansion equipment is explained below with reference to an accompanying drawing. [Function]

This equipment contains a band conveyor (A), infrared-heating equipment (B), the spherical measuring allocation equipment in the dry condition of not expanding (C), and the spherical collection equipment (D) that expanded. A band conveyor contains the endless belt (1) which runs the perimeter of two rollers. The belt should be formed from the polytetrafluoroethylene which has the outstanding drag force to the outstanding exfoliation properties and temperature. In order that a belt may prevent carrying out the electric charge of static electricity, it is desirable to perform antistatic treatment. When a conductive black pigment is used for antistatic treatment, another advantage that a black belt absorbs heat is acquired, and this means more uniform expansion. As an option, the conductor (2) of static electricity can be attached to an antistatic belt. In the up transit section bottom, a sliding plate (3) can also be prepared in a band conveyor. A sliding plate has two functions. In a light-gage belt, this has a function as a base material carried out smoothly in a belt. A light-gage belt has the inclination which engages with

the frame of a band conveyor irregularly. While a sliding plate is formed by the span of the predetermined range, a sliding plate makes a belt engaged flexibly, and makes it elongate by being fixed only in an end. A sliding plate is fixed to the frame of a band conveyor in the end section with two screw threads. A sliding plate gives more uniform temperature to a belt.

Infrared-heating equipment (B) is equipped with the infrared lamp for adequate several short wave infrared radiation (4) while it is arranged above a belt (1). A lamp is attached in a cassette. Since overheating is prevented, air quenching (5) of the cassette can be carried out. The power of a lamp may be controlled. A temperature control gestalt can consider two kinds. Infrared lamp power is controlled or the distance between a lamp and a belt changes. The easiest approach is making distance between a lamp and a belt regularly while controlling power. If required in order to maintain temperature high enough, an additional infrared lamp can also be attached. These addition lamp can be attached in the belt part in which a micro ball (6) does not exist. Although expansion temperature is an elevated temperature from about 100 degrees C or it, exact measured value is unnecessary. On the other hand, the temperature of the air which surrounds a solid sphere must not exceed 250 degrees C, and the range of 80–200 degrees C of suitable air temperature is 100–150 degrees C preferably.

Measuring allocation of the micro ball is carried out on a belt by measuring allocation equipment (c), and this measuring allocation equipment has the gestalt of the measuring allocation screw (7) combined with the vibrating feeder (8) which has two mechanical oscillation machines. The sheet metal member which intersected perpendicularly with the pars basilaris ossis occipitalis, and has been arranged in the longitudinal direction is prepared in a vibrating feeder (8), a belt is crossed to it, and a solid sphere is made to distribute to it uniformly. In order to promote further uniform distribution of the micro ball to a belt top, a screening cloth is used, and this cloth is arranged behind a vibrating feeder and it is made for a solid sphere to fall on a belt through a screening cloth from a feeder. A long screw (11) can also constitute measuring allocation equipment as in Fig. 2. A screw crosses a belt and is attached, the casing has the slot (12) prolonged in a longitudinal direction, and a solid sphere is distributed through it. The free end of a screw is opened wide and emits a superfluous solid sphere. Collection equipment (D) has the gestalt of the collection funnel (funnel) (9) connected with a vacuum conveyor (10).

In operating equipment, a band conveyor and an infrared lamp start. A belt is heated with a lamp, before allocation equipment and a vacuum conveyor start. The micro ball in the dry condition of not expanding is distributed on the amount of requests, and a belt, and a spherical uniform layer crosses a belt and is formed. And with a belt, a micro ball is sent to the other end from the end of a band conveyor, are collected by the collection funnel there, and are attracted by the vacuum conveyor. When being sent to the other end from the end of a band conveyor with a belt, a micro ball passes an infrared lamp, is heated and expands. A vacuum conveyor sends the micro ball which finishes and carries out free transit and which expanded to a suitable collection container (14). A belt rate, the power of an infrared lamp, and the amount of allocation of a micro ball are the parameters which must be controlled, and it can be easily carried out by the equipment operator to the micro ball of the various types which should give a desired consistency as opposed to each equipment.

[Example]

In order to show the importance of a dry solid content for obtaining the solid sphere without a massive object which expanded, many tests were carried out and the micro ball of various dry solid contents expanded there. Spherical shell consists of 55% of the weight of a vinylidene chloride, 45% of the weight of acrylonitrile, 5% of the weight of methyl methacrylate, and an isobutane inflating agent. The amount of a massive object was measured as an amount of screening residuals of Ushiro who screened the sample which expanded. If there are many amounts of screening residuals after screening, there will be so many amounts of a massive object. The screening residue is determined by the sentiment screening by 100-micrometer screening. The sample was made dry in the Morton mold mixer, and expanded by the tray or the aluminum thin film integrated circuit within the heating cabinet. The consistency of the ingredient which expanded was measured in the Beckmann (Beckman) measurement-of-specific-gravity bottle. The test result is shown in the next table.

第 1 表

ドライ固形物含有量%	実験温度℃	実験時間 分	密度 $d/1.19$	スクリーニング残留量%(100 $\mu\text{m}$ )
99.8	124	6	42.4	0.06
99.8	124	7	28.4	0.08
99.8	127	6	24.0	0.32
99.8	127	6	34.7	0.05
99.2	129	6	39.0	0.39
98.8	130	5	34.7	0.96
98.8	129	5	38.8	0.82
98.0	127	6	34.0	2.12
98.0	126	6	39.3	2.12
97.2	127	6	23.6	1.16
97.1	127	6	30.3	1.07
96.5	127	6	32.6	1.17
93.6	127	6	22.8	1.78
92.8	127	6	31.9	1.07
90.0	127	7	22.1	1.32
87.0	127	7	22.2	2.1
75.6	128	7	26.4	12.5

The amount of the screening residue, therefore a massive object is falling more notably than the solid sphere in which the direction which receives the solid sphere which has a dry solid content exceeding 98% has 98% or less of dry solid content so that clearly from a table.

The next test was carried out, in order to show that it may expand without increasing the amount of a massive object even if the micro ball made dry has the moisture by which they were absorbed even if until a dry solid content exceeds 98%. The micro ball made dry until the dry solid content became 99.1% was kept by the humid environment (100% relative humidity). It was taken out at spacing from which a sample differs, and the moisture content was measured, and the sample expanded. The result is shown in the 2nd table. The micro ball of two different types was used. An upper result is related with the micro ball which has the shell presentation which consists of 55% of the weight of a vinylidene chloride, 45% of the weight of acrylonitrile, and 5% of the weight of methyl methacrylate from the broken line of front Naka. The result of a lower part is related with the micro ball which has the shell presentation which consists of 25% of the weight of a vinylidene chloride, 75% of the weight of acrylonitrile, and 50% of the weight of methyl methacrylate from a broken line.

第 2 表

時間 日	湿気含有量 %	実験湿度 ℃	実験時間 分	密度 $d/1.19$	スクリーニング残留量 %(100 $\mu\text{m}$ )
3	3.5	130	7	25.9	0.07
8	5.3	130	7	25.1	0.11
8	5.3	130	7	—	0.16
8	5.3	130	8	—	0.84
18	15.4	130	7	46.6	1.10
18	15.4	130	8	42.2	0.17
18	15.4	129	6	24.5	0.19
37	15	126	7	43.0	0.04
22	9	129	9	20.2	0.16

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

Fig. 1 is an outline side elevation of the equipment of this invention.

Fig. 2 is a side elevation of measuring allocation equipment.

- 1 .... An endless belt, 2 .. Conductor,
- 3 .... Sliding plate,
- 4 .... An infrared lamp, 5 .. Air quenching,
- 6 .... A micro ball, 7 .. Measuring allocation screw,
- 8 .... An oscillating feeder, 9 .. Collection funnel,
- 10 .... Vacuum conveyor,
- A .... A band conveyor, B .. Infrared-heating equipment,
- C .... Measuring allocation equipment, D .. Collection equipment.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

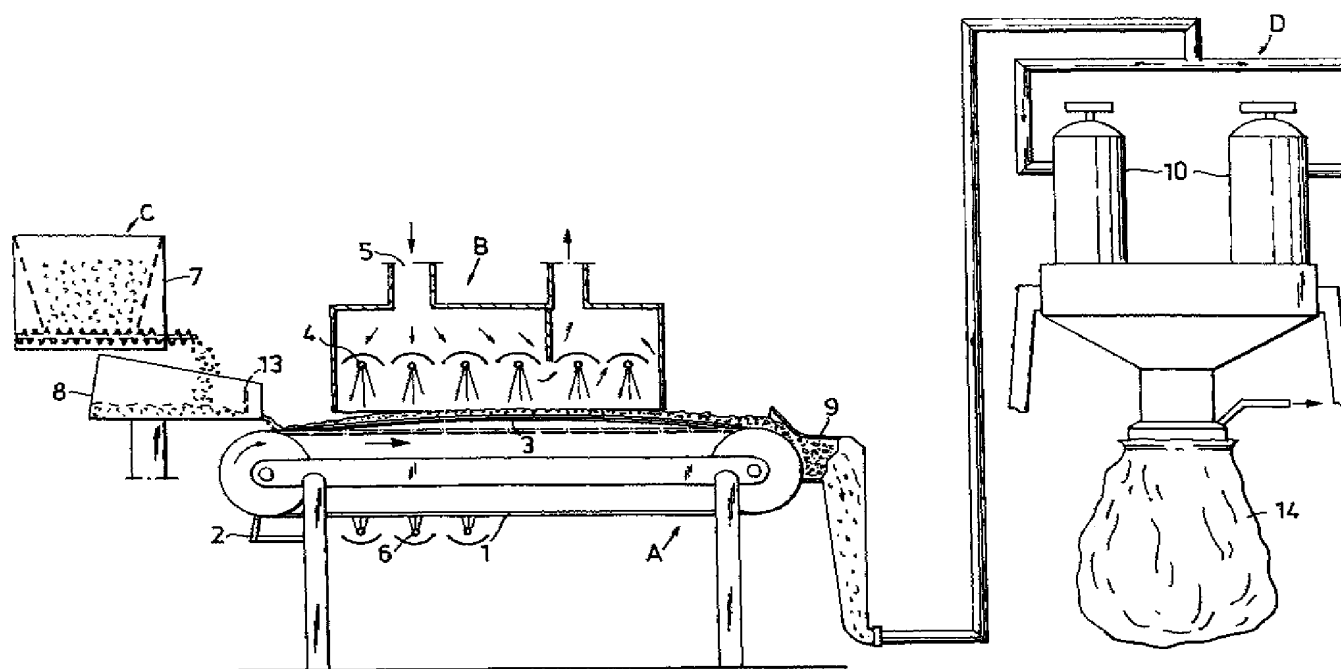
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

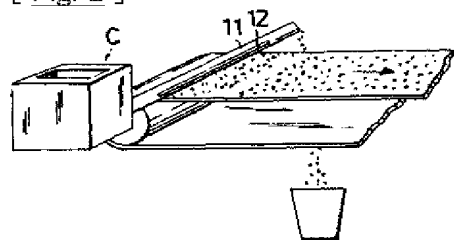
DRAWINGS

---

[ Fig. 1 ]



[ Fig. 2 ]



[Translation done.]



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平8-29245

(24) (44)公告日 平成8年(1996)3月27日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 13/02				
C 0 8 J 9/16		9342-4D	B 0 1 J 13/ 02	Z

請求項の数13(全 6 頁)

(21)出願番号	特願平1-159842	(71)出願人	999999999 キャスコ ノーベル アクチェボラーグ スウェーデン国、ストックホルム エス - 100 61 ボックス 11550
(22)出願日	平成1年(1989)6月23日	(72)発明者	ピーターセン、ジョーゲン スウェーデン国、サンドスバル エス - 852 59 ジュピターペーゲン 8
(65)公開番号	特開平2-56240	(72)発明者	スベドバーク、ラルス - オロブ スウェーデン国、クビスレビ エス - 862 00 フロクスペーゲン 2
(43)公開日	平成2年(1990)2月26日	(74)代理人	弁理士 伊東 辰雄 (外1名)
(31)優先権主張番号	8 8 0 2 3 8 7 - 4		
(32)優先日	1988年6月23日		
(33)優先権主張国	スウェーデン (S E)		
(31)優先権主張番号	8 9 0 0 5 4 1 - 7		
(32)優先日	1989年2月16日		
(33)優先権主張国	スウェーデン (S E)		

審査官 富永 正史

(56)参考文献 特開 昭59-59732 (J P, A)

(54)【発明の名称】 膨張された熱可塑性マイクロ球の製造方法および装置

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】加熱を行なう前に、3-100 $\mu$ mの範囲内の粒子径を有する膨張されていないマイクロ球が、ドライ固形物含有量が98重量%を越えるまで攪拌下でドライ化されることを特徴とする、マイクロ球が膨張剤を封入するシェルからなる、加熱により塊状体含有量の低い膨張された熱可塑性マイクロ球を製造する方法。

【請求項2】前記マイクロ球がドライ固形物含有量が99重量%を越えるまでドライ化されることを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項3】前記ドライ化されたマイクロ球が再ウェット化され、それから加熱により膨張されることを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項4】前記マイクロ球が充填剤の不在下で乾燥されることを特徴とする、請求項1-3のいずれに記載の

2

方法。

【請求項5】マイクロ球を移送する無端ベルト(1)を有するベルト・コンベア(A)、多数の赤外線ランプ(4)を含み前記ベルト(1)の上方に配置される赤外線加熱装置(B)、前記のドライ化された膨張されていないマイクロ球のための計量配分装置であって前記ベルト・コンベアの一端において前記ベルト(1)と連結されて配置される計量配分装置(C)、および前記ベルト・コンベア他端において前記ベルト(1)と連結されて配置される、膨張されたマイクロ球のための収集装置(D)、を含むことを特徴とする、ドライ化された膨張されていないマイクロ球を膨張させる装置。

【請求項6】前記ベルト(1)がポリテトラフルオロエチレン・ベルトであることを特徴とする、請求項5記載の装置。

10

【請求項7】前記ポリテトラフルオロエチレン・ベルトが帯電防止処理に供されていることを特徴とする、請求項6記載の装置。

【請求項8】前記ポリテトラフルオロエチレン・ベルトが黒色であることを特徴とする請求項7記載の装置。

【請求項9】前記ベルト・コンベアが、その上部走行部の前記ベルト(1)の下側にスライディング・プレート(3)を含むことを特徴とする、請求項5記載の装置。

【請求項10】前記計量配分装置(C)が計量配分スクリュー(7)および振動フィーダ(8)を含むことを特徴とする、請求項5記載の装置。

【請求項11】前記振動フィーダ(8)が、フィーダ底部に直交して横方向に位置されたシート・メタル部材(13)を含むことを特徴とする、請求項10記載の装置。

【請求項12】前記計量配分装置(C)が長い計量配分スクリュー(11)を含むと共に、その自由端が開口されており、かつスクリュー・ケーシングが、マイクロ球を放出する長手方向に延びているスロット(12)を有することを特徴とする、請求項5記載の装置。

【請求項13】前記収集装置(D)が、真空コンベア(10)に連結される収集漏斗部(9)を含むことを特徴とする、請求項5記載の装置。

【発明の詳細な説明】

〔産業上の利用分野〕

本発明は膨張された熱可塑性マイクロ球(microspheres)の製造方法、特に塊状体を形成することなく膨張された熱可塑性マイクロ球を製造する方法、および前記マイクロ球を膨張する装置に関する。

〔従来技術および発明が解決しようとする課題〕

膨張可能な熱可塑性マイクロ球の製造および利用は、中でも特に米国特許第3,615,972号明細書に開示されている。たとえば前記球体の熱可塑性シェル(shell)は、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メチル・メタクリレート、またはスチレン、あるいはそれらの混合物等のモノマーから重合された重合体または共重合体から構成される。膨張されていない球体の粒子サイズ、および膨張された球体の粒子サイズは、広範な限界値の範囲内で変化し、最終目的製品に望まれる特性に基づいて選定される。膨張されていない球体の粒子サイズの一例としては、 $1\mu\text{m}$ ~ $1\text{mm}$ 、好ましくは $2\mu\text{m}$ ~ $0.5\text{mm}$ 、そして特に $5\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$ である。膨張により、マイクロ球の径は2~5倍に増大される。膨張されていない球体は、熱を供給することによりガス化される揮発性液体膨張剤を包含している。熱が供給される時、前記ポリマー・シェルは軟化し、膨張剤がガス化される時、球体が膨張する。膨張剤はフロン、たとえばトリクロロフルオロメタン、炭化水素、たとえばn-ペンタン、i-ペンタン、ネオペンタン、ブタン、i-ブタン、あるいはここに述べられるタイプのマイクロ球に従来使用されている他の膨張剤から成る。膨張剤は、マイ

クロ球の重量の5~30重量%を構成することが好ましい。適切で商業的に入手できるマイクロ球製品の一例はエクспанセル(Expancel:登録商標)であり、これは、塩化ビニリデン/アクリロニトリル共重合体からなる熱可塑性シェル、および膨張剤としてのイソブタンを有している。

米国特許第3,615,972号明細書に示される膨張可能な熱可塑性マイクロ球は、水性懸濁液中で製造される。プロセス水は、たとえば沈降、遠心分離またはフィルタ処理、あるいは他の適切な技術により除去される。マイクロ球は、約65%のドライ固形物を含有するウェット・ケーキの形態で得られる。膨張されていないマイクロ球は、現場で膨張されるものとして利用することができ、すなわち、球体は異なるタイプの材料と混合されてから加熱されて、マイクロ球が膨張される。このタイプのものの商業的な適用例は、紙、ボール紙および印刷インクである。

熱可塑性マイクロ球は、処理中に温度が上昇しない場合、あるいは温度がマイクロ球を膨張させるほど充分高温でない場合にも適用される。これらの適用例においては、ドライまたはウェット状態の予備膨張されているマイクロ球が利用される。このタイプのマイクロ球の商業的適用例としては、ドライ球体についてはポリエステル、ウェット球体については塗料がある。

ウェットおよびドライの両タイプの膨張されたマイクロ球の製造方法は既知である。米国特許第4,397,799号明細書には、高温不活性ガス中で、不活性液体における球体の分散液を噴霧することにより、マイクロ球をドライ化および膨張する方法が開示されている。ヨーロッパ特許第112,807号明細書には、膨張可能なマイクロ球を膨張する方法が開示されており、そこでは、不活性液体中の膨張されていない球体のスラリーが圧力領域に供給され、水蒸気に接触されることにより膨張される。球体はそれから、かなりの圧力降下状態で圧力領域から送出される。これらの方法の重要な要素は膨張装置の設計形態、処理条件、たとえば温度、時間、およびスラリー中の球体の濃度、である。これらの要素を適切に適応させないと、多量の塊状体を包含する膨張製品、すなわち結合された膨張球体得られる。少量(<1%)の塊状体は避けることはできず、その理由は、マイクロ球が膨張装置の壁に粘着し、それから分離されて小塊状体になるからである。少量の塊状体は許容されるが、望ましくはない。

塊状体の形成はマイクロ球の熱可塑性特性に、完全に依存しているものと考えられている。もし膨張が通常より高い温度で起こると、多数の塊状体得られる。 $1^\circ$ または $2^\circ$ の温度上昇が困難をもたらすのに十分なものとなる。高いガラス転移温度を有するマイクロ球の膨張には、高い膨張温度が必要になり、その結果、多量の塊状体が生じ、あるいは塊状体が形成される可能性が高く

なる。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、特許請求の範囲に記載されているように、塊状体含有量が極めて少ない膨張された熱可塑性マイクロ球を製造する、技術的に簡単な解決法を提供している。本発明は、所定のドライ固形物含有量までドライ化された膨張されていないマイクロ球が、簡単な方法で加熱されそして、塊状体のない完全にフリーなマイクロ球に膨張される、という点を発見したことに基づいている。予期された状態とは逆に、球体は、たとえ熱可塑性であっても、膨張前に98重量%を超えるドライ固形物含有量を有するならば、相互に粘着することがないということが明らかになった。また、98重量%を超えるドライ固形物含有量を有するようにドライ化され、次いで再びウェット化されたマイクロ球もやはり、相互に粘着しない状態で膨張され得ることを明らかになった。ドライ化処理がマイクロ球の表面特性を変性し、すなわち相互に粘着する可能性が除去される。

塊状体がないマイクロ球を得るために、ドライ化処理が満足できる方法において実施されることが重要である。室温でドライ化処理されそしていかなる種類の作業も受けないマイクロ球は、コンクリートに似た固まって接合された質量体を形成する。もし、この質量体が膨張されると、多数の塊状体が得られ、フリーな膨張されたマイクロ球は得られない。したがって、ドライ化処理は機械的作業または他の形態の攪拌と同時に実施されなければならない。

本発明は前述特許明細書に記載されるような、複雑でコスト高の膨張装置の必要性を除去する。本発明の方法を有効に実施する場合は、膨張されていないドライ状態のマイクロ球は、ファンおよび排気装置を備える従来の加熱キャビネットにおいて膨張される。球体はカップ内またはトレイ上に置くことができる。この膨張技術は極めて簡単であり、したがって膨張されたマイクロ球の利用者により実施され得る。これは、利用者がこれまで使用しなければならないものであると共に、コスト高で、数倍の容量を有し、さらに大きなほり汚染問題をもたらす点で不利である膨張されたマイクロ球を扱う代りに、より管理が容易であると共に、安価でドライ状態にある膨張されている球体を扱うことができることを意味している。

当然、ドライ状態のマイクロ球を膨張するために、異なる膨張装置を利用することもできる。赤外線加熱、輻射熱による加熱、高温空気との接触により、あるいはマイクロ波または蒸気により膨張を行なうことができる。別の考えられる膨張装置は、加熱されたスクリュウ押出機である。

特に好ましいものは、特許請求の範囲に記載されている膨張装置である。これは、ベルト・コンベア、赤外線加熱装置、膨張されていないドライ状態のマイクロ球を

計量配分(dosing)する装置、および膨張されたマイクロ球を収集する装置、から構成されている。このような膨張装置は、たとえばスプレイ・ドライ化処理を行なう従来の技術より、簡単で安価である。この膨張装置がほとんどほりを発生させないという点は驚くべき事実である。ベルト上の膨張された球体の性質(disposition)は、ルーズな結合状態(association)にあり、したがってほりが防止される。外観としてこれらは小スクラップまたは「コーンフレーク」に似ている。しかし、収集後、球体はスプレイ・ドライ化されたマイクロ球と同様に、自由流動特性を有する。スプレイ・ドライ化処理、すなわち膨張された球体がしばしば、たとえば乾燥室、パイプ装置およびフィルタ内の高温表面に付着されることがある処理に比較して、本発明の膨張装置は、ベルト・コンベアがベルトを除いて高温部材を備えず、有利である。膨張された球体をベルトから移送する空気は、室温の空気により大きく希釈され、したがって球体は、ベルトから送出される時、通常は約30℃を越えない温度を有する。

最初にウェット状態にある膨張されていないマイクロ球は、何らかの状態の攪拌下で、たとえば機械的作用、あるいは、たとえば流動床における空気流によりドライ化されなければならない。ウェット状態の球体は、たとえばモートン(Morton)型ミキサーにおける攪拌下でドライ化され得る。別の考えられるミキサーとしては、遊星型ミキサー、Z-ブレード型ミキサー、プロペラ型ミキサー、または分解装置がある。塊状体のない状態で膨張が達成されるドライ固形物含有量は、98重量%好ましくは99重量%を越えなければならない。

本発明の方法において利用されるのに適するマイクロ球は、たとえばポリスチレン、またはスチレンと40重量%まで(スチレンを基準として)の共重合化エチレン不飽和モノマー、特にアクリロニトリルとの共重合体から製造される。他の適切な重合体は、塩化ビニリデンと、40重量%まで(塩化ビニリデンを基準として)のアクリロニトリルまたは塩化ビニルとの共重合体である。好ましい共重合体は、0~80重量%の塩化ビニリデン、0~75重量%のアクリロニトリル、および0~70重量%のメチル・メタクリレート、そして特に好ましくは、0~55重量%の塩化ビニリデン、40~75重量%のアクリロニトリル、および0~50重量%のメチル・メタクリレート、の共重合体である。しかし、本発明は何らこれらのものに限定されるものではなく、その理由は、本発明の方法はあらゆるタイプの熱可塑性マイクロ球に利用され得るからである。マイクロ球の適切な粒子サイズは、3~100μm、好ましくは5~50μmの範囲内である。

膨張されていないドライ状態のマイクロ球は、所望により異なる種類の充填材とすることができる。適切な充填材としては、マイクロ球の膨張温度に耐えることができるものと言える。たとえばタルク、チョーク、カオリ

10

20

30

40

50

ン、白雲石のような無機充填材を利用することが好ましい。

好ましい膨張装置を添付図面を参照して、以下に説明する。

#### 〔作用〕

この装置はベルト・コンベア（A）、赤外線加熱装置（B）、膨張されていないドライ状態の球体の計量配分装置（C）、および膨張された球体の収集装置（D）を含む。ベルト・コンベアは、2つのローラの周囲を走行する無端ベルト（1）を含む。ベルトは、優れた剥離特性と温度に対する優れた抵抗力を有するポリテトラフルオロエチレンから形成されるべきである。ベルトが静電気を荷電されることを防止するため、帯電防止処理を行なうことが好ましい。帯電防止処理のために導電性黒色顔料が利用される場合は、黒色ベルトが熱を吸収するという別の利点を得られ、これは、より一様な膨張を意味する。オプションとして、帯電防止ベルトに静電気の導体（2）を付設することができる。ベルト・コンベアに、その上部走行部の下側においてスライディング・プレート（3）を設けることもできる。スライディング・プレートは2つの機能を有する。薄肉ベルトにおいては、これはベルトを円滑化する支持体としての機能を有する。薄肉ベルトは、ベルト・コンベアのフレームに不規則に係合する傾向を有する。スライディング・プレートは所定範囲のスパンで形成されると共に、一端のみにおいて固定されることにより、スライディング・プレートはベルトを弾力的に係合させ、かつ伸長させる。スライディング・プレートはベルト・コンベアのフレームに、2つのねじにより一端部において固定される。スライディング・プレートは、より一様な温度をベルトに付与する。

赤外線加熱装置（B）はベルト（1）の上方に配置されると共に、適数の短波赤外線（4）のための赤外線ランプを備える。ランプはカセットに取付けられる。過熱を防止するため、カセットは空気冷却（5）をすることができる。ランプの電力は制御され得る。温度制御形態は2種類が考えられる。赤外線ランプ電力が制御され、あるいはランプとベルトとの間の距離が変化される。最も簡単な方法は、電力を制御すると共に、ランプとベルトとの間の距離を一定にすることである。十分に高い温度を維持するために必要ならば、追加の赤外線ランプを取付けることもできる。これら追加ランプは、マイクロ球（6）が存在しないベルト部分に取付けることができる。膨張温度は約100℃またはそれより高温であるが、正確な測定値は不要である。他方、球体を包囲する空気は250℃を越えてはならず、また適切な空気温度は80～200℃、好ましくは100～150℃の範囲である。

マイクロ球は計量配分装置（c）により、ベルト上に計量配分され、この計量配分装置は、2つの機械的振動器を有する振動フィーダ（8）と組合された計量配分ス

クリュー（7）の形態を有する。振動フィーダ（8）には、底部に直交して横方向に配置されたシート・メタル部材が設けられて、ベルトを横切って球体を一様に分配させるようになっている。ベルト上へのマイクロ球の様な分配をさらに促進するため、スクリーニング布が用いられ、この布は振動フィーダの後方に配置されて、球体がフィーダからスクリーニング布を介して、ベルト上に落下するようにされる。計量配分装置は、第2図におけるように、長スクリュー（11）により構成することもできる。スクリューはベルトを横切って取付けられ、そのケーシングは長手方向に延びるスロット（12）を有し、それを介して球体が配分される。スクリューの自由端は開放されて、過剰球体を放出するようになっている。収集装置（D）は、真空コンベア（10）に連結される収集漏斗（funnel）（9）の形態を有している。

装置を運転するにあたり、ベルト・コンベアおよび赤外線ランプが始動される。ベルトは、配分装置および真空コンベアが始動される前に、ランプにより加熱される。膨張されていないドライ状態のマイクロ球が所望量、ベルト上に配分されて、球体の様な層がベルトを横切って形成される。それからマイクロ球はベルトにより、ベルト・コンベアの一端から他端へ送られ、そこで収集漏斗により収集されて、真空コンベアにより吸引される。マイクロ球はベルトによりベルト・コンベアの一端から他端へ送られる時、赤外線ランプを通過して、加熱され、膨張される。真空コンベアは仕上げられて自由走行する膨張されたマイクロ球を、適切な収集容器（14）へ送る。ベルト速度、赤外線ランプの電力、およびマイクロ球の配分量は制御されなければならないパラメータであり、それは装置運転者により、各装置に対して、かつ所望の密度を与えるべき種々のタイプのマイクロ球に対して、容易に実施することができる。

#### 〔実施例〕

塊状体のない膨張された球体を得るための、ドライ固形物含有量の重要性を示すため、多くのテストが実施され、そこでは種々のドライ固形物含有量のマイクロ球が膨張された。球体のシェルは、55重量%の塩化ビニリデン、45重量%のアクリロニトリル、および5重量%のメチル・メタクリレート、およびイソブタン膨張剤から成る。塊状体の量は、膨張されたサンプルをスクリーニングした後のスクリーニング残留量として測定された。スクリーニング後のスクリーニング残留量が多ければそれだけ、塊状体の量が多いことになる。スクリーニング残留物は100μmスクリーニングでのウェット・スクリーニングにより決定される。サンプルはモートン型ミキサーにおいてドライ化されて、加熱キャビネット内でトレイまたはアルミニウム薄片状で膨張された。膨張された材料の密度は、ベックマン（Beckman）比重測定瓶において測定された。テスト結果は次の表に示されている。

第 1 表

ドライ固形物含有量%	実験温度℃	実験時間 分	密度 $d/1.19$	スクリーニング残留量%(100 $\mu$ m)
99.8	124	6	42.4	0.06
99.8	124	7	28.4	0.08
99.8	127	6	24.0	0.32
99.8	127	6	34.7	0.05
99.2	129	6	39.0	0.39
98.8	130	5	34.7	0.96
98.8	129	5	38.8	0.82
98.0	127	6	34.0	2.12
98.0	126	6	39.3	2.12
97.2	127	6	23.6	1.16
97.1	127	6	30.3	1.07
96.5	127	6	32.6	1.17
93.6	127	6	22.8	1.78
92.8	127	6	31.9	1.07
90.0	127	7	22.1	1.32
87.0	127	7	22.2	2.1
75.6	128	7	26.4	12.5

表から明らかなように、スクリーニング残留物、したがって塊状体の量は、98%を越えるドライ固形物含有量を有する球体に対する方が、98%以下のドライ固形物含有量を有する球体より顕著に低下している。

ドライ固形物含有量が98%を越えるまでドライ化されたマイクロ球が、たとえそれらが吸収された湿気を有したとしても、塊状体の量を増大することなく膨張され得ることを示すため、次のテストが実施された。ドライ固形物含有量が99.1%となるまでドライ化されたマイクロ球が、湿気のある環境（100%相対湿度）に保管された。サンプルが異なる間隔で取出され、湿気含有量が測\*

＊定され、そしてサンプルが膨張された。その結果が第2表に示されている。2つの異なるタイプのマイクロ球が用いられた。表中の破線より上方の結果は、55重量%の塩化ビニリデン、45重量%のアクリロニトリル、および5重量%のメチル・メタクリレートから成るシェル組成を有するマイクロ球に関するものである。破線より下方の結果は、25重量%の塩化ビニリデン、75重量%のアクリロニトリルおよび50重量%のメチル・メタクリレートから成るシェル組成を有するマイクロ球に関するものである。

第 2 表

時間 日	湿気含有量 %	実験湿度 ℃	実験時間 分	密度 $d/1.19$	スクリーニング残留量 %(100 $\mu$ m)
3	3.5	130	7	25.9	0.07
8	5.3	130	7	25.1	0.11
8	5.3	130	7	—	0.16
8	5.3	130	8	—	0.84
18	15.4	130	7	46.6	1.10
18	15.4	130	8	42.2	0.17
18	15.4	129	6	24.5	0.19
37	15	126	7	43.0	0.04
22	9	129	9	20.2	0.16

## 【図面の簡単な説明】

第1図は、本発明の装置の概略側面図。  
第2図は、計量配分装置の側面図である。  
1……無端ベルト、2……導体、

3……スライディング・プレート、  
4……赤外線ランプ、5……空気冷却、  
6……マイクロ球、7……計量配分スクリュウ、  
8……振動フィダー、9……収集漏斗、

11

12

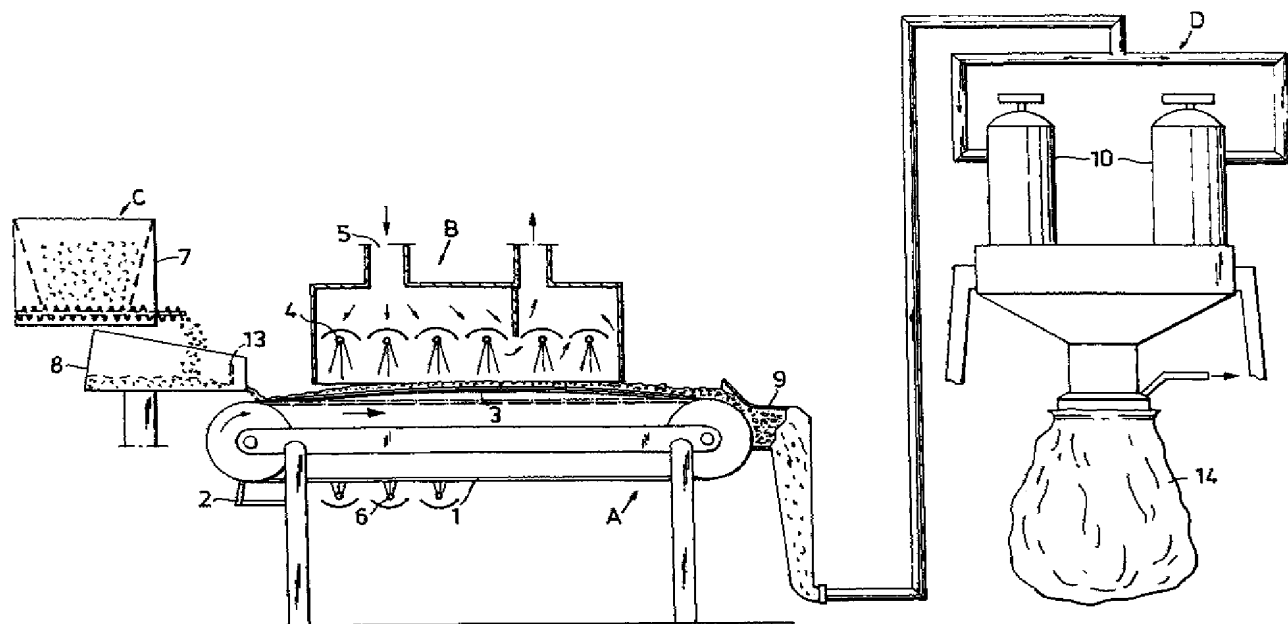
10……真空コンベア、

\* C……計量配分装置、D……収集装置。

A……ベルト・コンベア、B……赤外線加熱装置、

\*

【第1図】



【第2図】

